

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09286936 A**(43) Date of publication of application: **04.11.97**

(51) Int. Cl

C09D 5/24
B05D 1/36
C09D 1/00
C09D183/04
H01B 1/22
H01B 13/00

(21) Application number: **08100080**(22) Date of filing: **22.04.96**(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**(72) Inventor: **TOFUKU JUNJI
ADACHI KENJI**

**(54) APPLYING SOLUTION FOR FORMING
TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM,
TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM USING THE
SAME AND ITS FORMATION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an applying solution for forming transparent conductive film which possesses a function suppressing surface reflection on a CRT picture and a function reducing transmittance without scattering visible light and can produce a suitable film to shield low-frequency electric field due to the conductivity superior to that in the past, conveniently in a low cost by using an applying method and to provide a transparent conductive film using the same and its formation.

SOLUTION: This applying solution for forming transparent conductive film contains silver in addition to one or more than two kinds of compounds selected from a group consisting of palladium, copper and gold and comprises a solution dispersing conductive fine grains with a grain size of less than 50nm into a polar solvent or, in addition, a solution dispersing conductive fine

grains, which contain one or more than two kinds of compounds selected from a group consisting of tin-added indium oxide, antimony-added tin oxide and aluminum-added zinc oxide, into polar solvent. A transparent conductive film formed by using this solution is produced by coating this applying solution on a base material, additionally coating a solution of an alkylsilicate partial hydrolysis polymer on it and then firing it.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-286936

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/24	P Q W		C 0 9 D 5/24	P Q W
B 0 5 D 1/36			B 0 5 D 1/36	B
C 0 9 D 1/00	P C J		C 0 9 D 1/00	P C J
183/04	P M T		183/04	P M T
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22	B
		審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平8-100080

(22)出願日 平成8年(1996)4月22日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 東福 淳司

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 足立 健治

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 透明導電膜形成用塗布液、これを用いた透明導電膜及びその形成方法

(57)【要約】

【課題】 C R T画面の表面反射を抑制する機能、可視光を散乱せずに透過率を低減する機能をもち、かつ、従来よりも優れた導電性を有することにより低周波電界の遮蔽に適切な膜を、塗布法を用いて簡便かつ低コストに作製するための透明導電膜形成用塗布液、これを用いた透明導電膜及びその形成方法を提供することにある。

【解決手段】 銀を含み、更にパラジウム、銅、及び、金からなる群から選択された1種もしくは2種以上を含み、かつ、粒径が50nm以下である導電性微粒子を極性溶媒に分散させた透明導電膜形成用塗布液、又は、さらに錫添加酸化インジウム、アンチモン添加酸化錫、及び、アルミニウム添加酸化亜鉛からなる群から選択された1種もしくは2種以上を含む導電性微粒子を極性溶媒に分散させた透明導電膜形成用塗布液、及び、これを用いた透明導電膜、及び、上記塗布液を基材にコートし、更にその上にアルキルシリケート部分加水分解重合物の溶液をコートした後焼成することを特徴とするその形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性微粒子として金属微粒子を極性溶媒に分散させた透明導電膜形成用塗布液であって、該金属微粒子が、銀(Ag)を含み、更にパラジウム(Pd)、銅(Cu)、及び、金(Au)からなる群から選択された1種もしくは2種以上を含み、かつ、粒径が50nm以下であることを特徴とする上記透明導電膜形成用塗布液。

【請求項2】 導電性微粒子として合金微粒子を極性溶媒に分散させた透明導電膜形成用塗布液であって、該合金微粒子は、銀(Ag)にパラジウム(Pd)、銅(Cu)及び金(Au)からなる群から選択された1種もしくは2種以上を添加した銀系合金微粒子であり、かつ、粒径が50nm以下であることを特徴とする上記透明導電膜形成用塗布液。

【請求項3】 導電性微粒子として、さらに錫添加酸化インジウム、アンチモン添加酸化錫、及び、アルミニウム添加酸化亜鉛からなる群から選択された1種もしくは2種以上を含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の透明導電膜形成用塗布液。

【請求項4】 アルキルシリケート部分加水分解重合物を含有することを特徴とする請求項1または請求項2または請求項3に記載の透明導電膜形成用塗布液。

【請求項5】 請求項1～請求項4いずれかに記載の透明導電膜形成用塗布液を用いて得られた透明導電膜。

【請求項6】 請求項1～請求項4いずれかに記載の透明導電膜形成用塗布液を基材にコートし、更にその上にアルキルシリケート部分加水分解重合物の溶液をコートした後焼成することを特徴とする透明導電膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、OA機器のディスプレイ、テレビジョンのブラウン管などの陰極線管の前面ガラスに電界シールド効果を付与するための透明導電膜形成用塗布液、これを用いた透明導電膜、及びその形成方法に関し、より詳しくは、従来よりも優れた導電性を有して低周波電界の遮蔽に適切な膜形成のための、銀を含む導電性微粒子を極性溶媒に分散させてなる透明導電膜形成用塗布液等に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年のOA化によりオフィスに多くのOA機器が導入され、OA機器のディスプレイと向き合って終日作業を行うという環境は珍しくなくなった。コンピュータの陰極線管(CRT)には、これに接して仕事を行う場合に表示画面が見やすく視覚疲労を感じさせないこと、その表面の帯電によるホコリの付着や電撃ショックがないことが要求される。これらに加えて最近では、CRTから発生する低周波電磁波の人体に対する悪影響が懸念されており、このような電磁波が外部に漏洩

しないCRTが望まれている。

【0003】 電磁波は、偏向コイルやフライバックトランスから発生し、TVの大型化に伴って益々大きな電磁波が周囲に洩れ易い傾向にある。磁界の漏洩は偏向コイルの形状を変える等の工夫で大部分を防止することができる。

【0004】 一方、電界の漏洩に対しては、CRT前面ガラス表面に導電性の透明被膜を形成することによって防止できる。この方法は、従来帯電防止の為に取られてきた対策と原理的には同一である。但し、この場合の導電性被膜の導電性は、帯電防止用に形成されていた導電性被膜の導電性よりもはるかに高い値が求められる。帯電防止には表面抵抗で $10^8 \Omega/\square$ 程度で十分であるとされるが、漏洩電界の防止には少なくとも $10^6 \Omega/\square$ 以下、好ましくは $10^2 \sim 10^3 \Omega/\square$ 台の低抵抗の透明被膜を形成する必要がある。

【0005】 上記の要求に対応するため、従来よりいくつかの提案がなされている。そのひとつとして、真空蒸着、CVD、スパッタ法などによりCRTの前面ガラス表面に酸化錫や酸化インジウムなどの導電性酸化物の被膜を形成する方法がある。この方法を用いて形成した膜は、酸化錫や酸化インジウムの単一組成で構成されたため、素材の導電性がそのまま現れて、電界シールド効果に十分な低い抵抗値が得られる。また膜厚を十分薄く、かつ均一に制御でき、CRTの解像度を損なうことなく、反射防止の処理もしやすい。

【0006】 しかしながら、各CRT毎に雰囲気を制御して処理しなければならず、被膜形成に多大のコストがかかり、実用的なCRTの製造には極めて不都合である。従って、特殊な用途のCRTを除いてはこれらの方針は不適切と考えられ、より安価で迅速に行える膜形成方法が望まれていた。

【0007】 低コストで低い表面抵抗を実現できるものとして、極微細なインジウム錫酸化物(ITO)粉末をアルキルシリケートの結合材と共にN-メチル-2-ピロリドンを主成分とする極性溶媒中に分散させた電界シールド用処理液が提案されている(特願平4-3071105号公報)。この処理液をCRT前面ガラスに塗布・乾燥後、200°C以下の温度で焼成することにより、膜厚に応じて $10^3 \sim 10^5 \Omega/\square$ の表面抵抗値が得られる。このインクの塗布によれば、真空蒸着やスパッタ法などの他の透明導電膜形成方法に比べて遙かに簡便であって製造コストも低く、CRTの電界シールドへの対応としては極めて有利な方法である。但し、得られる表面抵抗値においては低減できる限界があり、望ましいとされる $10^2 \sim 10^3 \Omega/\square$ 台には今ひとつ困難であった。

【0008】 ここにおける導電膜は、画面の透明性や解像度を損なうものであってはならず、また透過率もある程度制御できるものが好ましい。すなわち、像コントラストの向上のためにCRT前面ガラスの透過率は程々の

レベルに制限されるが、画面の位置によってガラス厚みが異なるために透過率に不均一を生じるため、表面形成膜と透過率を1～2割程度調整できることが望まれる。この場合、均一に画面を暗くできることは勿論であるが、解像度を落とさずに光線透過率を落とすには、表面形成膜による拡散散乱光が極力少なく、膜材質自体による光吸收で透過率を落とすことが望ましい。

【0009】しかし、上記のITOを用いた処理液では、本質的に可視光透過性を有するITO粉を用いているので、輝度を調整できる暗色系の低透過性を実現するものではない。

【0010】ITO微粒子が分散した膜ではこのように膜導電性、可視光透過率制御性において不十分であるという難点があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、CRT画面の表面反射を抑制する機能をもち、可視光を散乱せずに透過率を低減する機能をもち、かつ、従来よりも優れた導電性を有することにより人体に影響を及ぼす可能性のある低周波電界の遮蔽に適切な膜を、塗布法を用いて簡便かつ低コストに作製するための透明導電膜形成用塗布液、これを用いた透明導電膜及びその形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するための本発明の透明導電膜形成用塗布液は、導電性微粒子として金属微粒子を極性溶媒に分散させた透明導電膜形成用塗布液であって、該金属微粒子が、銀(Ag)を含み、更にパラジウム(Pd)、銅(Cu)、及び、金(Au)からなる群から選択された1種もしくは2種以上を含み、かつ、粒径が50nm以下であることを特徴とする。

【0013】もしくは、導電性微粒子として合金微粒子を極性溶媒に分散させた透明導電膜形成用塗布液であって、該合金微粒子は、銀(Ag)にパラジウム(Pd)、銅(Cu)及び金(Au)からなる群から選択された1種もしくは2種以上を添加した銀系合金微粒子であり、かつ、粒径が50nm以下であることを特徴とする。

【0014】もしくは、上記いずれかの透明導電膜形成用塗布液にさらに、導電性微粒子として錫添加酸化インジウム、アンチモン添加酸化錫、及び、アルミニウム添加酸化亜鉛からなる群から選択された1種もしくは2種以上を含むことを特徴とする。

【0015】もしくは、上記いずれかの透明導電膜形成用塗布液にさらに、アルキルシリケート部分加水分解重合物を含有することを特徴とする。

【0016】また、上記課題を達成するための本発明の透明導電膜は、上記いずれかに記載の透明導電膜形成用塗布液を用いて得られることを特徴とする。

【0017】さらに、その形成方法は、上記いずれかに記載の透明導電膜形成用塗布液を基材にコートし、更にその上にアルキルシリケート部分加水分解重合物の溶液をコートした後焼成することを特徴とする。

【0018】上記本発明の透明導電膜形成用塗布液をCRT完成球表面、あるいは封着前のCRT用前面ガラス表面に塗布・乾燥し、その後大気中で焼成することにより、電界シールド効果のある透明導電膜を、簡便かつ低成本で製造することができる。上記の塗布液による単層膜の強度を補う目的で、上記の透明導電膜形成用塗布液を塗布後、アルキルシリケート部分加水分解重合物を含有する塗布液を塗布して、その後焼成する場合、その焼成温度は例えば150～450℃でよい。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明に用いる導電性微粒子は、銀(Ag)を主成分とし、パラジウム(Pd)、銅(Cu)、及び、金(Au)からなる群から選択された1種もしくは2種以上を含むものである。この導電性微粒子は、銀微粒子の表面にその他の金属が膜状に被覆してもよく、またその他の金属が微粒子の状態で銀微粒子を覆っていてもよく、さらに、銀に他の金属が添加された銀系合金微粒子であってもよく、また、上記いずれかの混合でもよい。

【0020】銀以外の金属の使用量は、0.1重量%未満では抵抗値が不安定になり、30重量%を越えると抵抗値が増加するため、好ましくは0.1～30重量%がよい。

【0021】これらの導電性微粒子の比抵抗は10⁻⁵～10⁻⁶Ω・cmのオーダーであり、錫添加酸化インジウム(ITO)、アンチモン添加酸化錫(ATO)、アルミニウム添加酸化亜鉛(AZO)などの透明導電貴金属に比べて2桁～3桁低い値をもつ。従ってこれらの導電性微粒子は、膜内で相互に接触した導電パスを形成し、ITO微粒子を用いた膜等に比べてさらに低い抵抗値を実現する。

【0022】これらの導電性微粒子が塗布液中に0.1重量%以上含まれるときにはこのような高導電性の効果が期待できるようになる。導電性微粒子の含有量の増加に伴って、形成される導電層の厚みも増加して表面抵抗が下がるが、塗布液中に10重量%を越えると平滑な界面をもった膜形成が困難になると同時に、塗布液中の導電粒子の分散安定性が低下して無視できない沈殿を生ずるようになり、好ましくない。10²～10³Ω/□台の表面抵抗を得るには、通常の塗布条件で成膜した場合には7重量%程度以下の含有量で十分である。

【0023】処理液中には上記の導電性微粒子に加えてITO、ATO、AZOなどの透明導電性酸化物微粒子を加えることも可能であり、この場合、作製された膜の抵抗はやや上がるが透過率を向上させるのに寄与する。輝度低減のレベルが低い要求のものでは、ITO、AT

O、或いはAZOなどを主体として、これに上記の導電性酸化物微粒子が少量混合されたものでもよい。

【0024】上記の導電性微粒子を用いる場合、微粒子の粒径が大きすぎたり、凝集が強い場合には形成された膜に疊りを生ずるために、CRT画面の解像度が低下して好ましくない。透明膜の疊りは、散乱透過光量の全透過光量に対する百分率で定義されるヘイズの値で表現されるが、CRT画面の解像度を損なわないためには通常ヘイズを5%以下に抑えることが必要である。

【0025】ヘイズは膜厚にほぼ比例するが、様々な粒径の微粒子を用いて検討した結果、導電性微粒子の粒径は小さいほど好ましく、0.1μm程度の膜厚でヘイズを5%以下に抑えるためには、導電性微粒子の平均粒径を約50μm以下にすることが重要であることが明らかとなった。平均粒径が50μm以下であるときには、入射可視光の散乱モードは、ほとんどがいわゆるRayleigh散乱又はMie散乱のモードとなり、物体の形状による散乱は極めて少なくなる。逆に平均粒径50μm以上の粒子を用いた場合、粒子自体の散乱や、膜表面の粗さの増加による散乱が大きくなり、ヘイズが容易に5%を越えるようになる。

【0026】本発明の塗布液を用いた膜の膜厚は0.05~0.6μm程度が好ましい。0.6μm以下である理由は、ヘイズを5%以内に押さえるためである。逆に0.05μm以上が好ましい理由は、インク法によってこれ未満の均一膜を得るのは困難であることから制限されるもので、実験によれば過度に薄い膜を作製すると、導電性粒子の分布が島状になり、抵抗値が急上昇すると同時に表面に凹凸を増してヘイズも増加する。

【0027】上記のような極微小サイズの導電性微粒子は、ITO粉を除いてすべて比較的容易に製造できる。ITO粉については平均粒径50nm以下の超微細なものは一般に製造が難しいが、住友金属鉱山（株）から販売・供給されている。

【0028】本発明の塗布液は、平均粒径50μm以下の導電性微粒子を分散用極性溶媒中に高分散し、これに希釈用極性溶媒を混合することにより製造することができる。分散処理工程においては、導電性微粒子を分散用極性溶媒中に混合し、強力な分散機を用いて凝集粒子が大部分一次粒子になるまで解膠し、一次粒子の単分散状態を得ることが好ましい。分散機としてはポールミル、アトライターサンドミルなどを用いることができる。

【0029】分散用極性溶媒としては、焼成温度以下の適当な沸点をもち、導電性微粒子を効率よく分散し得るもののがよく、例えば、水、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、エタノール、4-ヒドロキシ4-メチル-2-ペンタノン（ジアセトンアルコール）、イソプロピルアルコール、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド、メチルセロソルブ、アセトン、テトラヒドロキシフランなどを挙げることができ

る。この際分散性を高める目的で、分散剤としてシラン系、チタネート系、ジルコネート系、アルミニート系などのカッピング剤、ポリカルボン酸系、リン酸エステル系、シリコーン系などの界面活性剤などを少量添加してもよい。本発明においては導電性に影響を及ぼすものでなければよく、また0~1重量%の少量の添加であれば問題はない。

【0030】希釈用極性溶媒としては、分散用溶媒及び分散剤と相溶性で、焼成温度以下の沸点をもつような溶媒から選択される。希釈用極性溶媒は成膜時、特に塗布時にムラなく平滑な膜が得られるよう、基板への塗り性を向上させることを目的として用いられ、当業者は公知の技術により容易に適当な溶媒を選択することができる。

【0031】アルキルシリケート部分加水分解重合物は、導電性微粒子をガラス表面上に結合固定するためのものであって、このようなアルキルシリケート部分加水分解重合物としては、例えばオルトアルキルシリケートを加水分解してある程度脱水縮重合を進行させた形のものなどが使用される。オルトアルキルシリケートとしては、例えばオルトメチルシリケートSi(OCH₃)₄、オルトエチルシリケートSi(OCH₂H₅)₄、オルトプロピルシリケートSi(OCH₂H₇)₄、オルトブチルシリケートSi(OCH₂H₉)₄などを使用することができ、また2種以上のアルキル基を同一分子内に有するオルトアルキルシリケートでも良い。また2種以上のアルキルオルトシリケートを混合して使用しても差し支えない。

【0032】オルトアルキルシリケートは、水分があると容易に加水分解を受けてアルコキシル基が水酸基となり、更に水酸基同志から水が取れて脱水縮重合を起こして重合していくが、このようなある程度脱水縮重合が進んだものを使用することができる。要するに、加熱により脱水縮重合が進行し、最終的にシリカゲルあるいはシリカの形で導電性微粒子をガラス表面上に固定させる能力を有すればよい。なお脱水縮重合反応を進行させるために、少量の水分や反応促進剤として塩酸や硫酸のような酸を共存させると良い。

【0033】アルキルシリケート部分加水分解重合物は、上記のようにオルトアルキルシリケートを出発原料として作製することができるが、同様のアルキルシリケート部分加水分解重合物が得られるならばその原料は必ずしもオルトアルキルシリケートに限定することはない。市販品として例えばエチルシリケート40やメチルシリケート51（多摩化学工業）を入手することができるが、このような化合物もそのまま、或いはさらに加水分解縮重合を進行させた上、所定量に希釈して用いることができる。さらに、例えば、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどのアルコキシドの加水分解物を必要に応じて添加することも可能である。

【0034】上記のアルキルシリケート部分加水分解重

合物の添加量は、固化した時の $S_i O_2$ の量が導電性微粒子の量と同量以下で用いるか、又は全く含有しないことが好ましい。すなわち導電性微粒子は塗布液中に 0.1 ~ 1.0 重量%含まれるのが好ましいが、アルキルシリケート部分加水分解重合物としては最大量 1.0 重量%までに抑えることが望ましい。その理由はアルキルシリケート部分加水分解重合物の含有量が適量以上に増えると、膜界面が荒れたり導電粒子の充填状態が悪化して、ヘイズや抵抗値が増加するからである。アルキルシリケート部分加水分解重合物の添加は、基板との密着性や膜の塗布性の向上には寄与するという利点があるが、オーバーコートを施して 2 層膜として膜表面強度が確保できる場合には、1 層目用の塗布液中には全く含まなくても差し支えない。

【0035】本発明の塗布液を CRT フェイスパネルに塗布後の焼成は、大気中で 150 ~ 450°C の温度で行う。真空封着前の CRT 前面ガラスに成膜する場合は、ガラス軟化点直下まで昇温可能であるが、封着後の CRT 完成球の成膜に対しては加熱温度が高いと破裂の危険性があるため 200°C 以下で行うことが好ましい。

【0036】焼成中にはシリケートの縮重合化と溶媒成分の蒸発が起こり、塗布膜は収縮・乾燥・硬化する。シリケートの縮重合反応が完了するのは 200°C ~ 250°C であるために、200°C 以下の焼成では少量の未反応・未蒸発インク成分の残存は避けられない。従って、焼成温度は 200°C 以下でもかなり強固な膜が形成されるが、事情が許すならば一般的に高い温度の方が好ましい。焼成温度が 250°C 以上の時は、シリケートのゲル縮合反応や乾燥化は完了し、これが膜をさらに収縮させるため導電性微粒子の充填密度が上がり、表面抵抗値が下がる。また導電性微粒子間の接触状態も溶媒成分の蒸発に伴い改善されて、抵抗値の安定性や経時変化を改善する。

【0037】本発明による塗布液は導電性微粒子を分散したものであり、焼成時の熱による塗布液成分の分解或いは化学反応を利用して目的の導電性微粒子の薄膜を形成するものではない。従って特性の安定した均一な膜厚の薄膜を形成することができる。また、焼成温度としては溶媒成分や分散剤成分の蒸発、或いはアルキルシリケート部分加水分解物の重合固化を促進できる温度でよいので、上記に説明したような低温成膜が可能である。

【0038】

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。以下の実施例において使用したアルキルシリケート部分加水分解重合物を含む溶液（以下、「シリケート溶液」という）としては、平均重合度で 4 ~ 5 量体である多摩化学工業製エチルシリケート 4.0 を 3.0 部とエタノール 4.4 部を混合し、攪拌しながら水-エタノール溶液（蒸留水 4.6 部 + エタノール 2.0 部）を滴下し、さらに 1 重量% HCl 水溶液 1.0 部とエタノール 7 部の混合溶液を滴下して作製

10

20

30

40

50

した。使用に当たってはこれをエタノールなどの溶媒で適宜希釈して用いた。なお、このシリケート溶液は、一例を示すためのものであって、この例が本発明を限定するものではない。

【0039】形成した膜の表面抵抗は、三菱油化（株）製表面抵抗計 MCP-T 200 を用いて測定した。ヘイズと透過率は村上色彩技術研究所製ヘイズメータ HR-200 を用いて測定した。反射率は、板ガラス裏面の反射を抑えるため裏面を黒く塗り潰して島津製作所製分光光度計を用いて測定した。また導電性微粒子の粒径は日本電子製透過電子顕微鏡で評価した。

【0040】（実施例 1）平均粒径 4.5 nm の住友金属鉱山（株）製 Ag-Pd 超微粉（7 重量% Pd 含有：化学分析値（以下同じ））1.5 部、ジメチルホルムアミド（DMF）2.0 部、および分散剤としてシラン系カッピング剤（東芝シリコーン（株）製 TSL 8802）5 部の割合で混合・攪拌し、直径 5 mm のジルコニアボールを用いたボールミルを 100 時間かけた後、エタノールを加えて再度強力に攪拌混合し、Ag-Pd 微粒子が 2 重量% 含有された分散塗布液を作製した。

【0041】この塗布液を 150 rpm で回転する 200 × 200 × 3 mm のソーダライム板ガラス上にビーカーから滴下し、その後大気中において焼成温度 180°C で 30 分焼成して Ag-Pd の分散した単層膜を作製した。このようにして形成された膜の特性として、表面抵抗値 $4.4 \times 10^3 \Omega/\square$ 、ヘイズ 2.3%、透過率 65% が得られた。

【0042】（実施例 2）実施例 1 と同じ分散塗布液を、150 rpm で回転する 200 × 200 × 3 mm のソーダライム板ガラス上にビーカーから滴下し、続けて前記のシリケート溶液を滴下し、その後大気中において焼成温度 180°C で 30 分間焼成して Ag-Pd 分散層とオーバーコート層からなる 2 層膜を作製した。このようにして形成された 2 層膜の膜特性として、表面抵抗値 $8.3 \times 10^2 \Omega/\square$ 、ヘイズ 1.6%、透過率 68% が得られた。

【0043】（実施例 3）分散剤としてチタネート系カッピング剤（味の素（株）製ブレンアクト KR 138 S）を用いた他は実施例 1 と同様の方法で分散塗布液を作製し、実施例 2 と同様の方法で 2 層膜を形成した。得られた膜は、表面抵抗値 $4.6 \times 10^3 \Omega/\square$ 、ヘイズ 1.5%、透過率 72% と良好な結果が得られた。

【0044】（実施例 4）実施例 1 と同様の方法で分散塗布液を作製し、これを前記のシリケート溶液と重量比 9.5 : 5 の割合で十分混合・攪拌し、実施例 1 及び 2 と同じ方法で板ガラス基板上にスピンドル成膜・180°C 焼成を行ない、単層膜及び 2 層膜を得た。このようにして得られた単層膜と 2 層膜の膜特性はそれぞれ、表面抵抗値 $6.3 \times 10^4 \Omega/\square$ 、 $4.5 \times 10^3 \Omega/\square$ 、ヘイズ 2.2%、1.4%、透過率 65%、68% が得られ

た。

【0045】(実施例5) 焼成条件を400℃で30分とした他は実施例2と同様にして2層膜を形成し、特性評価をした。得られた特性は、表面抵抗 $6.2 \times 10^2 \Omega/\square$ 、ヘイズ0.9%、透過率69%であり、導電性が極めて良好な膜が得られた。

【0046】(実施例6) 導電性微粒子として平均粒径34nmのAg-Au超微粉(3.1重量%Au含有)を用いた他は実施例2と同様にして2層膜を形成し、特性評価をした。得られた特性は表面抵抗 $8.7 \times 10^2 \Omega/\square$ 、ヘイズ1.6%、透過率73%であり、Ag-Pdを導電性微粒子とした場合とほぼ同等の特性が得られた。

【0047】(実施例7) 導電性微粒子として平均粒径41nmのAg-Cu(4.5重量%Cu含有)超微粉を用い、焼成条件を350℃で30分とした他は実施例2と同様にして2層膜を形成し、特性評価をした。得られた特性は、表面抵抗 $1.7 \times 10^3 \Omega/\square$ 、ヘイズ1.4%、透過率71%であり、Ag-Pdを導電性微粒子とした場合とほぼ同等の特性が得られた。

【0048】(実施例8) 導電性微粒子として実施例1と同じ平均粒径45nmのAg-Pd超微粉と平均粒径25nmの住友金属鉱山(株)製ITO超微粉(ITO-UFP)を重量比3:1の割合で用いた他は実施例2と同様にして2層膜を形成し、特性評価をした。得られた特性は、表面抵抗 $7.6 \times 10^3 \Omega/\square$ 、ヘイズ3.3%、透過率77%であり、Ag-Pdを導電性微粒子とした場合と比べて、表面抵抗はやや増加したが、透過率が向上した。

【0049】(実施例9) 導電性微粒子として実施例1と同じ平均粒径45nmのAg-Pd超微粉と平均粒径12nmの住友金属鉱山(株)製ATO超微粉を重量比3:1の割合で用いた他は実施例2と同様にして2層膜を形成し、特性評価をした。得られた特性は、表面抵抗 $4.7 \times 10^4 \Omega/\square$ 、ヘイズ3.1%、透過率78%であり、Ag-Pdを導電性微粒子とした場合と比べて、表面抵抗はやや増加したが、透過率が向上した。

【0050】(実施例10) 導電性微粒子として実施例1と同じ平均粒径45nmのAg-Pd超微粉と平均*

*粒径46nmの住友金属鉱山(株)製AZO超微粉を重量比3:1の割合で用いた他は実施例2と同様にして2層膜を形成し、特性評価をした。得られた特性は、表面抵抗 $5.3 \times 10^4 \Omega/\square$ 、ヘイズ4.1%、透過率76%であり、Ag-Pdを導電性微粒子とした場合と比べて、表面抵抗はやや増加したが、透過率が向上した。

【0051】(比較例1) 導電性微粒子として、特許請求の範囲1に記載の銀を含む導電性微粒子を使わないので、平均粒径19nmの住友金属鉱山(株)製ITO超微粉(ITO-UFP)のみを用いた。その他の操作は実施例2と同様にして2層膜を形成し、特性評価をした。この場合、表面抵抗 $8.6 \times 10^3 \Omega/\square$ が得られたが、透過率は96%で暗い膜にすることはできなかつた。

【0052】(比較例2) 導電性微粒子として平均粒径8nmの三菱化学(株)製高導電性カーボン粉末を用いた他は実施例2と同様にして膜を形成し、特性評価をした。この場合、透過率は46%とかなり暗くなると同時に、表面抵抗も $3.9 \times 10^6 \Omega/\square$ と非常に高くなつた。

【0053】以上の実施例及び比較例との対比から明らかなように、導電性粉末としてITOなどの透明貴金属のみやカーボンなどの黒色導電物を含む処理液を用いたときは表面抵抗値や透過率・反射率などにおいて望む特性を得ることができないが、銀を含み、更にパラジウム、銅、及び、金からなる群から選択された1種もしくは2種以上を含む導電性微粒子を分散した塗布液を用いることにより、ヘイズを上げることなく透過率を適度に低減でき、且つ電界シールドに必要な高い導電性をもつ膜を得ることができる。

【0054】

【発明の効果】以上説明したことと、本発明の塗布液を用いることにより、大量に且つ安価に、光学特性と導電性を兼ね備えた膜を、例えば450℃以下の焼成温度、特に150℃という低温成膜でも得ることができる上、陰極線管の表面処理に適用して漏洩電磁波による障害を有効に阻止できる効果を奏する。さらに電界シールド効果のみならず、ヘイズの低い見やすい画面のCRTを供給することができ、工業的価値が極めて大きい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 8

H 01 B 13/00

識別記号 庁内整理番号

503

F I

H 01 B 13/00

技術表示箇所

503 B